

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-105538

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.CI.

B32B 27/00
B01J 19/08
B05D 5/00
C08J 7/00
C23C 14/12
C23C 14/32
// C08L 83:04

(21)Application number : 2000-218015

(71)Applicant : ITOCHU FINE CHEMICAL CORP
MURAYAMA YOICHI

(22)Date of filing : 25.03.1994

(72)Inventor : MURAYAMA YOICHI
KASHIWAGI KUNIHIRO
YOSHIDA YASUHIKO

(54) BEDEWING/CLOUDING PREVENTIVE ORGANIC MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a high-frequency excitation ion plating plasma-made membrane of methyl silicone resin on a substrate made of glass, plastic, or the like and, as required, to plasma-treat the membrane by a fluorine-containing compound, etc.

SOLUTION: An organic membrane useful as a bedewing preventive material and a clouding preventive material which is excellent in durability and adhesiveness and the hydrophilicity and hydrophobicity of which are controlled can be produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.**** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.
-

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Dew condensation prevention and fog resistance organic film characterized by arranging high-frequency excitation ion plating plasma gaseous-phase membrane formation of methyl system silicone resin in a substrate front face.

[Claim 2] Dew condensation prevention and fog resistance organic film of claim 1 whose methyl system silicone resin is a thing more than a kind chosen from the polymerization object or bridge formation object from hexa methyl disiloxane, pentamethyldisiloxane, tetramethyl disiloxane, trimethyl phenyl disiloxane, poly dimethylsiloxane, a poly methylphenyl siloxane, hexa methyl cyclotetrasiloxane, pentamethyl cyclotetrasiloxane, and tetramethyl cyclotetrasiloxane.

[Claim 3] Dew condensation prevention and fog resistance organic film characterized by carrying out plasma treatment of the organic film of claims 1 or 2 by one or more kinds of gas of a fluorine-containing compound, oxygen, a hydrocarbon, and an oxygenated compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

- Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.
-

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to dew condensation prevention and the fog resistance organic film. It is related with dew condensation prevention and the fog resistance organic film useful to dew condensation prevention of the still more detailed wrap film for dew condensation prevention of the reflector glass of accessories, such as optics, such as a lens and glasses, glasses, and goggles, and an automobile etc. or antifog processing, and food packing, and the house for agriculture and the plastics film for tunnel cultivation, or antifog processing.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is the physical heating approach which roughly divided and used heating by 1 heat ray, heating by the transparency electric conduction film, etc. conventionally as dew condensation prevention of a glass substrate, plastic film, etc. or an approach for antifog, and 2. The surface chemistry—approach of having used spreading of a water-repellent coating, spreading of a surfactant or spreading of a hydrophobic ingredient, etc. is learned.

[0003] Moreover, in plastic material, there is an approach in which a hydrophilic property and a water-soluble ingredient are made to mix, further, the film of these ingredients is created and the method of sticking this is also proposed. However, in the physical method of these, since a power source is needed as an energy source for heating or a heat ray is arranged, there is a possibility that **** of a field of view may occur. Moreover, in order that the transparent conductive film may form membranes, it becomes expensive in cost. The dew condensation prevention and the adaptation of the antifog approach which used the physical method for what is carried [goggles / glasses,] from these conditions are difficult.

[0004] Moreover, since the conventional surface chemistry—approach is the applying method fundamentally, it has the problem that neither endurance nor an antifog property is enough. Moreover, although the approach of mixing a water absorption agent, a hydrophilic ingredient, a surfactant, etc. into an ingredient is excellent in respect of the fall of endurance, or the property, in order that a fall and transparency of the mechanical strength of an ingredient may fall, it has the problem that neither dew condensation prevention nor fog resistance ability can fully be demonstrated.

[0005] The approach of sticking these films has the trouble that adhesion is impossible in the difficulty of the approach of fixing to homogeneity, and a curved surface further again.

[0006] This invention is made in view of the situation as above, the fault of the conventional technique is canceled, and change is not given to original properties or endurance, such as a glass substrate and plastics, but it aims at offering the new policy in which functional dew condensation prevention and antifog processing are possible by low cost.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the dew condensation prevention and the fog resistance organic film with which high-frequency excitation ion plating plasma gaseous-phase membrane formation of methyl system silicone resin was formed by substrate front faces, such as glass

and plastics, as what solves the above-mentioned technical problem.

[0008] That is, by forming organic coating by plasma gaseous-phase membrane formation as above-mentioned, this invention gives a hydrophilic property and a hydrophobic function to front faces, such as a glass substrate and plastics, and performs antifog processing.

[0009] Furthermore, this invention also offers the functional organic film which comes to carry out plasma treatment of the above-mentioned organic film by which plasma membrane formation was carried out by one or more sorts of gas of a fluorine-containing compound, an oxygenated compound, a hydrocarbon, and oxygen.

[0010]

[Function] In this invention, the functional organic film is formed on a substrate front face by the above-mentioned configuration, and a hydrophilic property, hydrophobicity, etc. are controlled, and let the effectiveness and the antifog effectiveness of dew condensation prevention be a bigger thing.

[0011] And by performing plasma gaseous-phase membrane formation in this case, the bond strength of the organic film and a degree of hardness are made big, and it considers as the high thing of practicality.

[0012] As a plasma forming-membranes method in this case, the high-frequency excitation ion plating method is adopted.

[0013] This high-frequency excitation ion plating method is the approach of raising adhesion and the quality of membranous by evaporating the matter, carrying out plasma ionization of the part, adding electric field to this, accelerating, and making it vapor-deposit to a vapor-deposited body with big energy. It excels in points, such as the stability of plasma discharge, the homogeneity of membrane formation, and bond strength. TiN, TiC, aluminum 2O3, SiO2, ITO, and SnO2 etc. — membrane formation of metal coats, such as a ceramic coat, and Au, Ag, aluminum, Cr, the plasma polymerization film of the organic substance, etc. is possible, and, also industrially, various application is actually made.

[0014] Membranes will be formed in a vacuum housing and, as for the ultimate vacuum before membrane formation, it is desirable to consider as $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ Torr extent.

[0015] In membrane formation of the functional organic film of this invention, by about 150–400 degrees C, methyl system silicone resin can be heated and can be evaporated by resistance heating, induction heating, etc. Substrates, such as glass, plastics, a lens that consists of them or a metal, and ceramics, may be heated, and it is not necessary to heat them.

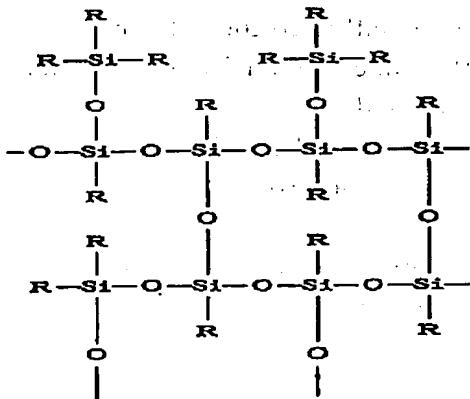
[0016] Plasma membrane formation is performed by introducing inert gas and reactant gas, such as an argon and helium. In this case, oxygen, hydrocarbon gas, etc. can be introduced, reactant plasma membrane formation can be performed, and the hydrophilic property of the generated organic film and hydrophobicity, i.e., wettability, can be controlled. Also with inert gas, it becomes controllable [the] by selection of an operating condition.

[0017] As for these partial pressure of gas, it is usually desirable to consider as $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ Torr extent.

[0018] In membrane formation of the methyl system silicone resin will come to be alike of silicone resin if the organic film is constituted, a polymerization object or a bridge formation object from hexa methyl disiloxane, pentamethyl disiloxane, tetramethyl disiloxane, trimethyl phenyl disiloxane, poly dimethylsiloxane, a poly methylphenyl siloxane, hexa methyl cyclotetrasiloxane, pentamethyl cyclotetrasiloxane, and tetramethyl cyclotetrasiloxane etc. can be used, for example.

[0019] Moreover, as methyl system silicone resin, it is a degree type [0020], for example.

[Formula 1]



[0021] hydrocarbon groups, such as the alkyl group in which <R may have the substituent, an alkenyl radical, a phenyl group, an alkylphenyl radical, an alkenyl phenyl group, and an aralkyl radical, — being shown — at least one R — a methyl group — being shown — the thing of the structure expressed can be used.

[0022] For the plasma treatment after membrane formation, moreover, for example, CF4 and C two F6, oxygenated compounds, such as *****, such as C two F4, CF2 Cl2, and CF3 Cl, CH3 OH, C2 H5 OH, CH3OCH3, and CF2 HOH, CH4, C three H6, C two H4, and C6H6 etc. — a hydrocarbon and O2 etc. — it is used.

[0023] In order to explain this invention in more detail, an example is shown below. Of course, this invention is not limited to these examples.

[0024]

[Example] By the ion plating method of an example 1 high-frequency-excitation method, membranes were formed by using glass for a substrate and using resistance heating type PODO for an evaporation source. The condition is shown below.

[0025]

A preliminary exhaust air degree of vacuum. The degree of vacuum of 1×10^{-5} to 5 or more Torrs. Introductory gas pressure 5×10^{-4} Torr. The class of introductory gas Ar, O2, CH4. Substrate-evaporation source distance 20cm. Substrate temperature room temperature. Evaporation source heating temperature — 300 degrees C. High-frequency power 10, 30, and 50,100 (W). Evaporation material It sets in said chemical formula and R is a methyl group. Methyl system silicone resin (the softening temperature of 85 degrees C, white, 101–105 degrees of contact angles with water) High-frequency power was changed about each gas of an argon, oxygen, and methane by the above, and membranes were formed. In evaluation of a surface characteristic, distilled water was dropped at the front face with evaluation of the degree of hardness in the scratch test by the pencil degree of hardness, and the contact angle was measured. Drawing 1 shows the result of the scratch test by the pencil degree of hardness.

[0026] moreover, the degree type corresponding to [the surface wettability (alpha), which a contact angle (theta) shows is one of the indexes which show dew-condensation tightness and fog resistance, and] drawing 2 — although it was computable $\alpha = 100 \times (1 + \cos \theta) / 2$, the evaluation result of such contact angle (theta) **** wettability (alpha) was shown in drawing 3, drawing 4, drawing 5, and drawing 6.

[0027] In addition, the data (inside of drawing A0) based on vacuum evaporation technique were also shown in each drawing as an example of a comparison.

[0028] In order to obtain the organic film of a hydrophilic property from these results, it turns out that the property excellent in the mild discharge before and behind 50W of high-frequency power using oxygen gas is shown. What depends what the degree of hardness at this time is set to 9H, and is very high and depends the adhesion over a substrate on vacuum deposition by the squares test by Scotch tape of 1mm angle on the high-frequency excitation ion plating method although that most

dropped out did not have dedropping anything of conditions. Furthermore, although the exhalation blasting test was performed, the sample of dew condensation prevention and the antifog effectiveness formed by which high-frequency excitation ion plating method was also good.

[0029] Moreover, when membranes were formed by methane installation, the hydrophobic film which was [/ more than RF power 10W] excellent was obtained, and it was checked that a degree of hardness also increases with increase of power.

[0030] In addition, it is as follows when the measured value is indicated in more detail to be the conditions of membrane formation with 50W power by oxygen gas installation.

[0031]

Gas pressure 5×10^{-4} Torr (O₂)

RP power 50W board temperature – 400-degree-C membrane formation time amount 6.0-minute thickness 3600A contact angle (theta) 2-degree film degree of hardness 9H presentation ratio 0.68 (C/Si)

1.93(C/Si)

The antifog effectiveness Exhalation test Good water resisting property With no change (20 degree-Cx18hr)

In addition, RF power is changed and drawing 7 is O₂. FT-IR spectrum of the organic film when carrying out plasma membrane formation by gas installation is shown. It turns out that there is no big change in an absorption property.

Example 2 evaporation material was used as methyl phenyl system silicone resin (the softening temperature of 85 degrees C, white, 101–105 degrees of contact angles with water), and membranes were formed on the glass substrate. As the obtained organic film which was made for the membrane formation conditions and equipment to compound to be the same as that of an example 1 was shown in drawing 8, the degree of hardness was high, and the good result was shown also in the adhesion test on the strength on a Scotch whisky (trademark) tape. Drawing 9 shows the contact angle (theta) when changing the class of introductory gas in this case, and power.

[0032] Like the case of an example 1, a hydrophilic property and a hydrophobic property can be controlled by modification of conditions, and it becomes possible to make dew condensation prevention and the antifog effectiveness good.

[0033] In addition, drawing 10 shows an IR spectrum.

Hexa methyl disiloxane was put into example 3 evaporation material at the flask, and the exterior was heated at about 100 degrees C. Bubbling is carried out with oxygen gas, and it introduces in vacuum devices, and is 50W. Membranes were formed on the glass substrate for 20 minutes with RF power.

[0034] The contact angle of the obtained organic film is 4 degrees, and showed dew condensation tightness and the outstanding antifog property. Adhesion reinforcement is also good and cloudiness was not generated by the exhalation blasting test, either.

The polycarbonate was used for example 4 substrate and other conditions formed membranes on an example 3 and these conditions. This membrane formation was able to be formed without completely giving a damage to a plastic plate. Moreover, adhesion was also good and small profits did not generate the squares test by the scotch tape at all, either. The exhalation blasting test of dew condensation tightness and fog resistance was also good.

In example 5 example 1, plasma membrane formation was carried out in the conditions of RF power 100W and argon gas 5×10^{-4} Torr, and the organic film of 3500A of thickness of 87 degrees of contact angles was obtained.

[0035] It sets on this organic film and is CF4 further. 3×10^{-4} Torr installation was carried out, and plasma treatment was carried out. It is drawing 11 (A) which showed the relation of the contact angle (theta) of the organic film and RF power which were obtained. [more than 150W], the contact angle became 10 degrees or less, and RF power showed the big hydrophilic property.

[0036] Moreover, it is CF4 similarly about the film of 35 degrees of contact angles which carried out

- plasma membrane formation by oxygen gas installation. Plasma treatment of the gas was introduced and carried out. The contact angle (theta) became 2 degrees more than by 200W, and dew condensation tightness and fog resistance became what was extremely excellent as shown in drawing 11 (B). Wettability (α) became 100%.
- [0037] Drawing 12 illustrates the transparency property in the light field of the organic film of drawing 11 (A) and the (B). Membranes are formed using oxygen and it is CF4. What used and carried out plasma treatment showed 90% or more of outstanding transparency property in all fields.
- [0038]
[Effect of the Invention] It considers as the dew condensation prevention by which it excelled in endurance or adhesion and a hydrophilic property or hydrophobicity was controlled by this invention, or antifog material, and the useful organic film is realized as explained in detail above.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the example of this invention, it is the related Fig. having shown the relation between the high-frequency power when forming membranes on a glass substrate by using an evaporation material as methyl system silicone resin, and surface hardness.

[Drawing 2] It is drawing explaining a contact angle and wettability.

[Drawing 3] In the example of this invention, it is the related Fig. having shown the relation between the high-frequency power when forming membranes on a glass substrate by using an evaporation material as methyl system silicone resin, and a contact angle.

[Drawing 4] It is the related Fig. having shown the relation between the wettability in the case of the argon gas in the example of drawing 2 , and high-frequency power.

[Drawing 5] It is the related Fig. having shown the relation between the wettability in the case of the oxygen gas in the example of drawing 2 , and high-frequency power.

[Drawing 6] It is the related Fig. having shown the relation between the wettability in the case of the methane in the example of drawing 2 , and high-frequency power.

[Drawing 7] It is FT-IR-spectrum Fig. of membrane formation in the case of the oxygen gas in the example of drawing 2 .

[Drawing 8] In the example of this invention, it is the related Fig. having shown the relation between the high-frequency power when forming membranes on a glass substrate by using an evaporation material as methyl phenyl system silicone resin, and surface hardness.

[Drawing 9] In the example of drawing 8 , it is the related Fig. having shown the relation between high-frequency power and a contact angle.

[Drawing 10] In the example of drawing 8 , it is FT-IR-spectrum Fig. in the case of oxygen gas.

[Drawing 11] CF4 It is the related Fig. of the contact angle and high-frequency power in processing.

[Drawing 12] It is the related Fig. of the light permeability and wavelength in the example of drawing 11 .

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-105538

(P2001-105538A)

(43)公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 3 2 B 27/00	1 0 1	B 3 2 B 27/00	1 0 1
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	G
C 0 8 J 7/00	CFH	C 0 8 J 7/00	CFHZ
	3 0 6		3 0 6

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-218015(P2000-218015)

(62)分割の表示 特願平6-55623の分割

(22)出願日 平成6年3月25日(1994.3.25)

特許法第30条第1項適用申請有り 1993年9月27日~9月30日、応用物理学会主催の「1993年(平成5年)秋季第54回応用物理学会学術講演会」において文書をもって発表

(71)出願人 591048508

伊藤忠ファインケミカル株式会社

東京都千代田区平河町1丁目2番10号 平河町第一生命ビル7F

(71)出願人 000203106

村山 洋一

東京都新宿区下落合3丁目17番44 ドムス目自304

(72)発明者 村山 洋一

東京都新宿区下落合3-17-44 ドムス目白304

(74)代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結露防止・防曇性有機膜

(57)【要約】

【構成】 ガラスもしくはプラスチック等の基板にメチル系シリコーン樹脂の高周波励起イオンプレーティングプラズマ成膜を配設する。また、必要に応じてさらに含弗素化合物等によりプラズマ処理する。

【効果】 耐久性や密着性に優れ、親水性、疎水性の制御された結露防止材・防曇材等とし有用な有機被膜の成膜が可能となる。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面にメチル系シリコーン樹脂の高周波励起イオンプレーティングプラズマ気相成膜が配設されていることを特徴とする結露防止・防曇性有機膜。

【請求項2】 メチル系シリコーン樹脂が、ヘキサメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、トリメチルフェニルジシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロテトラシロキサンおよびテトラメチルシクロテトラシロキサンからの重合物もしくは架橋物から選択された一種以上のものである請求項1の結露防止・防曇性有機膜。

【請求項3】 請求項1または2の有機膜が含弗素化合物、酸素、炭化水素および含酸素化合物の1種類以上のガスによりプラズマ処理されていることを特徴とする結露防止・防曇性有機膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、結露防止・防曇性有機膜に関するものである。さらに詳しくは、レンズや眼鏡等の光学部品、眼鏡、ゴーグル等の装身具、自動車のバックミラー等の結露防止、あるいは防曇処理、食品包装用のラップフィルム、農業用のハウスやトンネル栽培用のプラスチック・フィルムの結露防止、あるいは防曇処理等に有用な結露防止・防曇性有機膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より、ガラス基板やプラスチックフィルム等の結露防止や防曇のための方法としては、大きく分けて、1) 热線による加熱や透明導電膜による加熱等を利用した物理的加熱方法と、2) 発水性塗料の塗布や界面活性剤の塗布または、疎水性材料の塗布等を利用した界面化学的方法が知られている。

【0003】 また、プラスチック材料では、親水性や水溶性材料を混入させる方法等があり、さらに、これらの材料のフィルムを作成し、これを張付ける方法も提案されている。しかしながら、これらのうちの物理的方法においては、加熱のためのエネルギー源として電源を必要としたり、熱線を配置するので視界の防害が発生する恐れがある。また透明導電性膜の成膜するためにコスト的に高価になる。これらの条件から、眼鏡やゴーグル等の携帯するものには物理的方法を用いた結露防止や防曇方法の適応は困難である。

【0004】 また、従来の界面化学的方法は、基本的に塗布法であるため、耐久性や防曇特性が十分でないという問題がある。また、材料中に、水分吸収剤、親水材料、界面活性剤等を混入する方法は、耐久性の低下や特性の点では優れているが、材料の機械的強度の低下や透明度が落ちるため結露防止や防曇性能を十分に発揮でき

(2)

2

ないという問題がある。

【0005】 さらにまた、これらのフィルムを張付ける方法は、均一に固定する方法の困難さや、曲面には密着ができないという問題点がある。

【0006】 この発明は以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の欠点を解消し、ガラス基板やプラスチック等の本来の特性や耐久性に変化を与えず、低コストで機能的な結露防止や防曇処理が可能な新しい方策を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記の課題を解決するものとして、ガラスやプラスチック等の基板表面にメチル系シリコーン樹脂の高周波励起イオンプレーティングプラズマ気相成膜が成膜された結露防止・防曇性有機膜を提供する。

【0008】 つまりこの発明は、上記のとおりプラズマ気相成膜により有機被膜を成膜することによって、ガラス基板やプラスチック等の表面に親水性、疎水性の機能を付与し、防曇処理を施すものである。

【0009】 また、さらにこの発明は、プラズマ成膜された上記有機膜を含弗素化合物、含酸素化合物、炭化水素および酸素の1種以上のガスによりプラズマ処理してなる機能性有機膜をも提供する。

【0010】

【作用】 この発明においては、上記の構成により基板表面に機能性有機膜を成膜し、親水性、疎水性等を制御し、結露防止の効果や防曇効果をより大きなものとする。

【0011】 しかも、この場合、プラズマ気相成膜を行うことにより、有機膜の付着強度、硬度を大きなものとし、実用性の高いものとする。

【0012】 この場合のプラズマ成膜法としては、高周波励起イオンプレーティング法が採用される。

【0013】 この高周波励起イオンプレーティング法は、物質を蒸発させて、一部をプラズマイオン化し、これに電界を加えて加速し、大きなエネルギーをもって被蒸着物体へ蒸着させることによって、付着性や膜性質を向上させる方法である。プラズマ放電の安定性、成膜の均一性、付着強度等の点において優れている。TiN、TiC、Al₂O₃、SiO₂、ITO、SnO₂等のセラミックス被膜、Au、Ag、Al、Cr等の金属被膜、有機物のプラズマ重合膜等の成膜が可能であり、実際に、産業的にも種々の応用がなされている。

【0014】 真空容器内において成膜することになり、成膜に先立っての到達真空度は1×10⁻⁶～1×10⁻⁴ Torr程度とするのが好ましい。

【0015】 この発明の機能性有機膜の成膜においては、メチル系シリコーン樹脂は、抵抗加熱、誘導加熱等によって150～400℃程度までに加熱して蒸発させることができる。ガラス、プラスチック、それらからな

(3)

3

るレンズ、あるいは金属、セラミックス等の基板は加熱してもよいし、加熱しなくともよい。

【0016】プラズマ成膜は、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや反応性のガスを導入して行う。この場合、酸素、炭化水素ガス等を導入して反応性プラズマ成膜を行い、生成された有機膜の親水性、疎水性、すなわちぬれ性を制御することができる。不活性ガスによっても、操作条件の選択によって、その制御が可能となる。

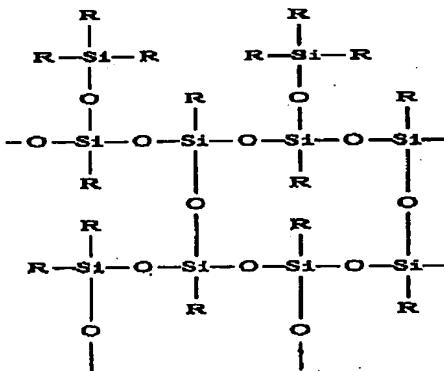
【0017】これらのガス分圧は、通常は、 1×10^{-5} ~ 1×10^{-3} Torr 程度とするのが好ましい。

【0018】有機膜を構成するとになるメチル系シリコーン樹脂の成膜では、たとえばヘキサメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、トリメチルフェニルジシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、およびテトラメチルシクロテトラシロキサンからの重合物あるいは架橋物等が使用できる。

【0019】また、メチル系シリコーン樹脂としては、たとえば次式

【0020】

【化1】



予備排気真空度

1×10^{-5} Torr 以上の真空度

導入ガス圧力

5×10^{-4} Torr

導入ガスの種類

Ar, O₂, CH₄

基板-蒸発源距離

20 cm

基板温度

室温

蒸発源加熱温度

$\sim 300^\circ\text{C}$

高周波電力

10, 30, 50, 100 (W)

蒸発材料

前記化学式において、Rがメチル基の
メチル系シリコーン樹脂（軟化温度85℃、
白色、水との接触角101~105°）

以上によりアルゴン、酸素、メタンの各ガスについて高周波電力を変化させて成膜した。表面特性の評価では、鉛筆硬度によるスクラッチ・テストでの硬度の評価と、表面に蒸留水を滴下して、その接触角を測定した。図1は、鉛筆硬度によるスクラッチ・テストの結果を示したものである。

【0026】また、接触角(θ)が示す表面ぬれ性

4

【0021】(Rは、置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニルフェニル基、アラルキル基等の炭化水素基を示し、少くとも1個のRはメチル基を示す)で表わされる構造のものを使用することができる。

【0022】また、成膜後のプラズマ処理には、たとえばCF₄、C₂F₆、C₂F₄、CF₂C₁₂、CF₃C₁等の合弗素化合物、CH₃OH、C₂H₅OH、CH₃OCH₃、CF₂HOH等の含酸素化合物、CH₄、C₃H₆、C₂H₄、C₆H₆等の炭化水素、O₂等が使用される。

【0023】この発明をさらに詳しく説明するために、以下に実施例を示す。もちろんこの発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0024】

【実施例】実施例1

高周波励起方式のイオンプレーティング法によって、基板にガラス、蒸発源に抵抗加熱式ボードを用いて、成膜を行った。その条件を以下に示す。

【0025】

(α)は、結露防止性や防曇性を示す指標の一つであつて、図2に対応する次式。

$$\alpha = 100 \times (1 + \cos \theta) / 2$$

によって算出することができるが、これらの接触角

(θ)およびぬれ性(α)の評価結果を図3、図4、図5および図6に示した。

【0027】なお、比較例として、真空蒸着法によるデ

(4)

5

ータ（図中：A₀）も各図に示した。

【0028】これらの結果から、親水性の有機膜を得るには、酸素ガスを用いての高周波電力50ワット前後のマイルドな放電が優れた特性を示すことがわかる。このときの硬度は、9Hとなり非常に高い、また、基板に対する密着性は、1mm角のスコッチテープによる基盤目テス^トでは、真空蒸着によるものはそのほとんどが脱落したが、高周波励起イオン・プレーティング法によるものはいずれの条件のものも脱落しなかった。さらに、呼気吹き付けテス^トを行ったが、いずれの高周波励起イオン・プレーティング法によって成膜されたサンプルも結露防止、防曇効果は良好であった。

【0029】また、メタンガス導入により成膜する場合には、RF電力10W以上において優れた疎水性膜が得られ、電力の増大とともに硬度も増大することが確認された。

【0030】なお、酸素ガス導入による50W電力での成膜の条件と、その測定値をより詳しく示すと次の通りである。

【0031】

ガス圧力	5×10^{-4} Torr (O ₂)
RF電力	50W
ボード温度	~400°C
成膜時間	6.0分
膜厚	3600 Å
接触角 (θ)	2°
膜硬度	9H
組成比	0.68 (C/Si)
1. 93 (C/Si)	
防曇効果	呼気テス ^ト 良好
耐水性	変化なし
(20°C × 18 hr)	

なお、図7は、RF電力を変化させて、O₂ガス導入によりプラズマ成膜した時の有機膜のFT-IRスペクトルを示したものである。吸収特性に大きな変化がないことがわかる。

実施例2

蒸発材料をメチル・フェニル系シリコーン樹脂（軟化温度85°C、白色、水との接触角101~105°）にして、ガラス基板上に成膜した。合成する成膜条件および装置は、実施例1と同様とした、得られた有機膜は、図8に示すように硬度は高く、またスコッチ（登録商標）・テープによる密着強度テス^トにも良好な結果を示した。図9は、この場合の導入ガスの種類、電力を変化させた時の接触角(θ)を示したものである。

【0032】実施例1の場合と同様に、条件の変更によって、親水性、疎水性の特性を制御でき、結露防止、防曇効果を良好とすることが可能となる。

【0033】なお、図1.0は、IRスペクトルを示したものである。

6

実施例3

蒸発材料にヘキサメチルジシロキサンをプラスコにいれ、外部を約100°C程度に暖めた。酸素ガスでバーピングして真空装置内に導入して、50W RF電力で20分間ガラス基板上に成膜した。

【0034】得られた有機膜の接触角は4°で、結露防止性、優れた防曇特性を示した。密着強度も良好であり、呼気吹き付けテス^トによても、曇りは、発生しなかった。

10 実施例4

基板にポリカーボネートを用いて、その他の条件は、実施例3と同条件で成膜した。この成膜は、プラスチック基板に全くダメージを与えることなく成膜することができた。また、密着性も良好で、スコッチ・テープによる基盤目テス^トでも薄利は全く発生しなかった。呼気吹き付けテス^トでも結露防止性、防曇性は良好であった。

実施例5

実施例1において、RF電力100W、アルゴンガス 5×10^{-4} Torrの条件においてプラズマ成膜し、接触角87°の膜厚3500Åの有機膜を得た。

【0035】この有機膜において、さらに、CF₄を 3×10^{-4} Torr導入してプラズマ処理した。得られた有機膜の接触角(θ)とRF電力との関係を示したもののが図11(A)である。RF電力が150W以上において、接触角は10°以下になり、大きな親水性を示した。

【0036】また、酸素ガス導入によりプラズマ成膜した接触角35°の膜について、同様にCF₄ガスを導入してプラズマ処理した。図11(B)に示した通り、200W以上で接触角(θ)は2°となり、結露防止性、防曇性は極めて優れたものとなった。ぬれ性(α)は100%となった。

【0037】図12は、図11(A) (B)のうちの有機膜の可視光領域における透過特性を例示したものである。酸素を用いて成膜し、CF₄を用いてプラズマ処理したものは、全領域において90%以上の優れた透過特性を示した。

【0038】

【発明の効果】以上詳しく述べた通り、この発明によって、耐久性や密着性に優れ、親水性、あるいは疎水性の制御された、結露防止または防曇材等とし有用な有機膜が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例において、蒸発材料をメチル系シリコーン樹脂としてガラス基板上に成膜した時の高周波電力と表面硬度との関係を示した関係図である。

【図2】接触角とぬれ性とを説明した図である。

【図3】この発明の実施例において、蒸発材料をメチル系シリコーン樹脂としてガラス基板上に成膜した時の高周波電力と接触角との関係を示した関係図である。

(5)

7

【図4】図2の例におけるアルゴンガスの場合のぬれ性と高周波電力との関係を示した関係図である。

【図5】図2の例における酸素ガスの場合のぬれ性と高周波電力との関係を示した関係図である。

【図6】図2の例におけるメタンガスの場合のぬれ性と高周波電力との関係を示した関係図である。

【図7】図2の例における酸素ガスの場合の成膜のFT-IRスペクトル図である。

【図8】この発明の実施例において、蒸発材料をメチル・フェニル系シリコーン樹脂としてガラス基板上に成膜

した時の高周波電力と表面硬度との関係を示した関係図である。

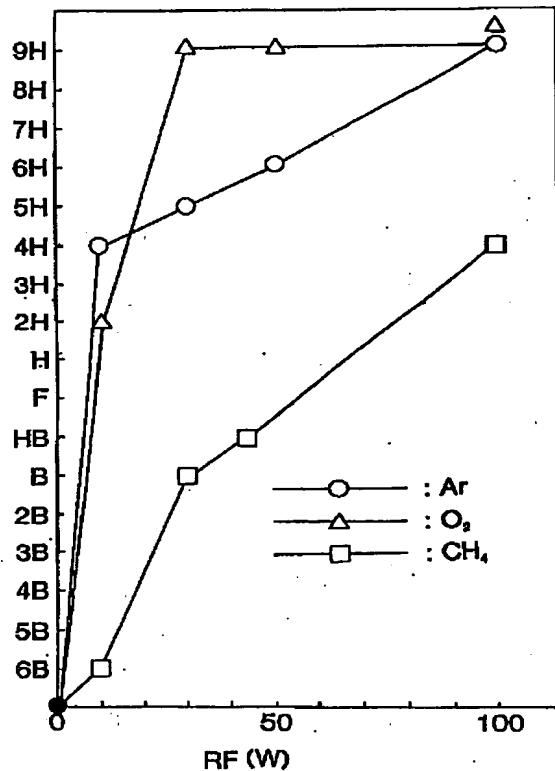
【図9】図8の例において、高周波電力と接触角との関係を示した関係図である。

【図10】図8の例において、酸素ガスの場合のFT-IRスペクトル図である。

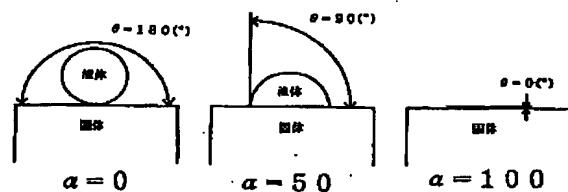
【図11】CF₄処理における接触角と高周波電力との関係図である。

【図12】図11の例における可視光透過率と波長との関係図である。

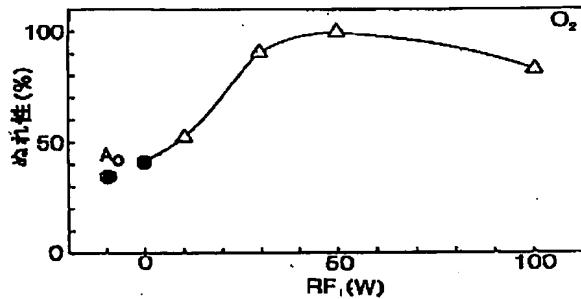
【図1】



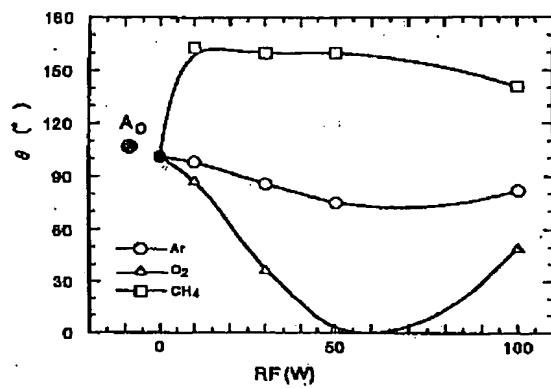
【図2】



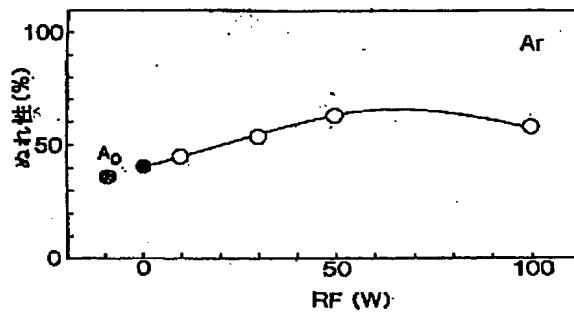
【図5】



【図3】

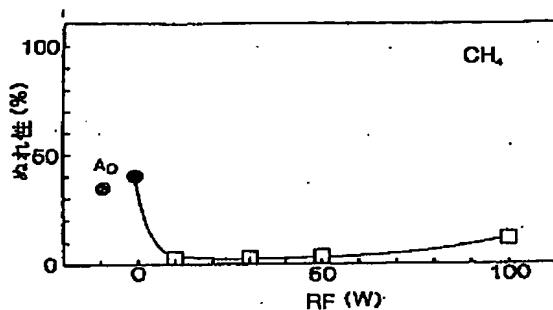


【図4】

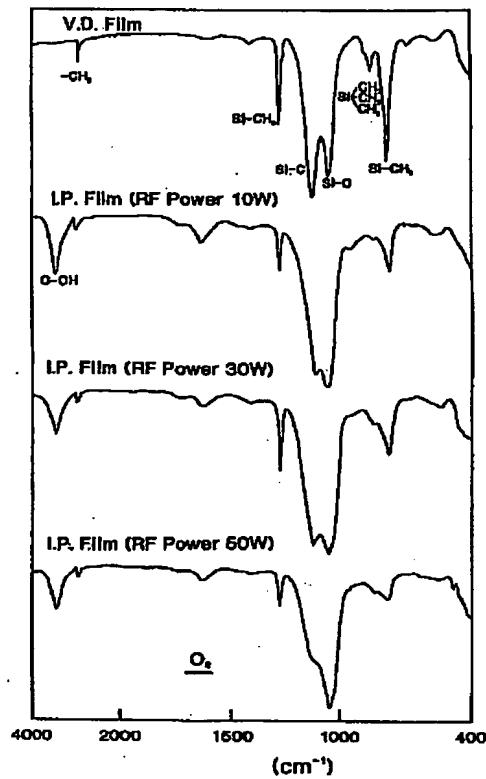


(6)

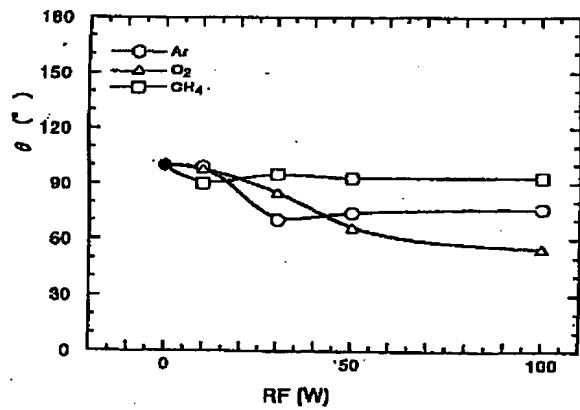
【図6】



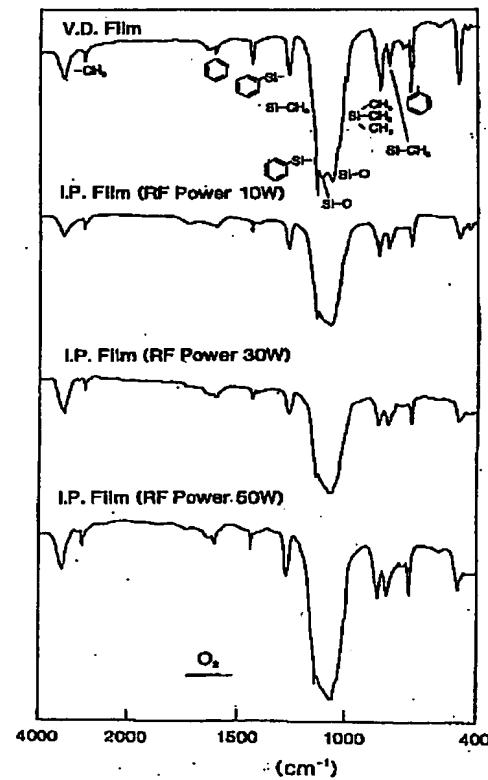
【図7】



【図9】

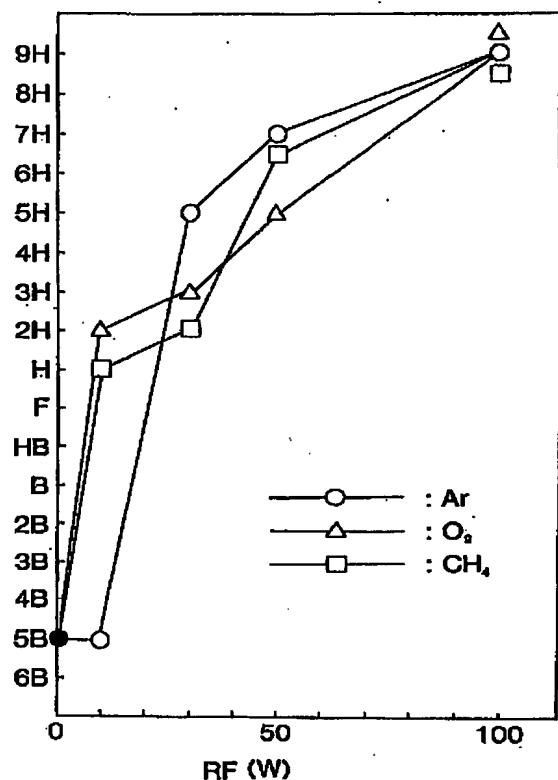


【図10】

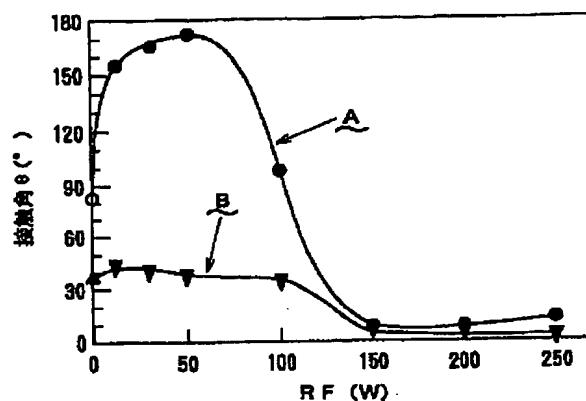


(7)

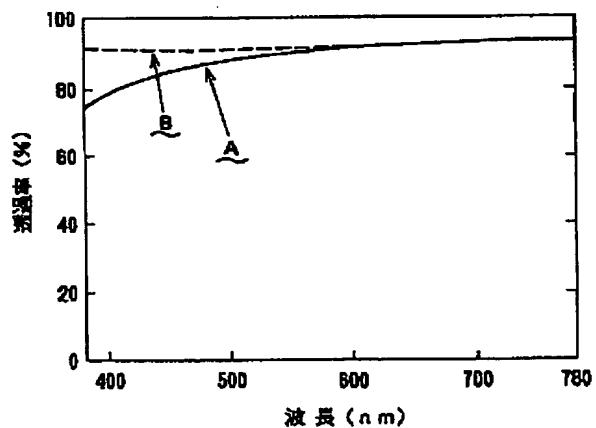
【図8】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
 C 23 C 14/12
 14/32
 // C 08 L 83:04

識別記号

F I
 C 23 C 14/12
 14/32
 C 08 L 83:04

テーマコード (参考)

Z

(8)

(72) 発明者 柏木 邦宏
埼玉県志木市本町 2-11-47

(72) 発明者 吉田 泰彦
埼玉県入間郡大井町大字苗間484-16